

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390141

研究課題名(和文) 固体-液体界面へのイオン照射による触媒微粒子担持法の開発

研究課題名(英文) Development research of catalytic particle supporting by ion irradiation at solid-liquid interface

研究代表者

小林 知洋 (Kobayashi, Tomohiro)

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究領域・専任研究員

研究者番号：40282496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：先細のガラスキャピラリーにイオンビームを通過させることにより、マイクロビーム化することが可能である。キャピラリー先端に薄い隔壁を形成する技術を開発し、タンデム加速器を用いて液相中でのイオン照射を可能とした。各種金属イオン溶液中にプロトン照射を行い、高密度の生成ラジカルによって還元して微粒子を生成した。終了後それらを取り出して電子顕微鏡観察およびX線組成分析を行い、サイズ、形状、組成を確認した。単体粒子としては白金、金、銀、銅、ニッケル、複合粒子については白金-銅粒子の生成を確認した。酸化がみられた粒子については、溶液成分を変化させて酸化の抑制方法について検討を行った。

研究成果の概要(英文)：We have developed the irradiation system by using a tapered glass capillary with thin lid at the tip. Through the capillary set at the end of the beamline, ion beam is ejected into liquid in container. Ions are accelerated with an electrostatic accelerator. The diameter of the ion beam is controlled with that of inner diameter of the capillary tip from several  $\mu\text{m}$  to mm. The promising applications of material modification using this system will be nanoparticle synthesis. Ion irradiation can reduce metallic ions strongly by densely-formed reductive radicals. We have obtained Au, Ag, Ni, Pt, Cu single-metal nanoparticles and Pt-Cu bimetallic nanoparticles so far. The size, shape, composition of particles were observed by using electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectrometer.

研究分野：材料工学

キーワード：イオン照射 キャピラリー 集束イオンビーム 液体中照射 ナノ粒子 触媒 放射線還元

### 1. 研究開始当初の背景

イオンビームを先端を細く絞ったガラスキャピラリーによって集束し、マイクロビームが生成可能なことが示され、国内外のグループによりガラス内面の帯電分布の動的なシミュレーションや、ガラスキャピラリーの形状や材質がビーム輸送に与える影響などが研究されるなど、この分野は活況を呈している。これまでマイクロイオンビームの生成やその大気中取り出しについては国外メーカー製の集束マグネットや偏向系を搭載した数億円のビームラインを購入する必要があった。ガラスキャピラリーによるマイクロビーム生成は、ガラス管一本が数十円であり、その保持機構の製作費用を含めても圧倒的にコストが安いことがメリットとして挙げられる。ガラスキャピラリー先端を薄いフィルムにて封止すれば、大気中のみならず、液体中への照射が可能であることを見出し、溶液中での化学反応促進効果が得られると考えた。

### 2. 研究の目的

固体 - 液体界面へ keV ~ 数 MeV レベルのマイクロイオンビーム照射を行い、局所的に起こる現象を解明しようとする研究は、装置的な制約からこれまで世界的に報告例が無かった。イオンビームは電子線・ガンマ線に比べて膨大な量のラジカル発生や直接的に原子を弾き出す効果があり、新しい表面改質技術となりうる可能性を持っている。本研究では各種の金属微粒子生成条件の解明および担持、合金微粒子の生成を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究は、(1)液体中照射のための装置体系の製作、液体中照射が基材へ及ぼす影響評価、(2)金属微粒子の生成・固定に関する実験の順に進めた。評価は電子顕微鏡(SEM, TEM)、X線(XPS, EDX)分析により、形状測定、表面組成分析、結晶構造解析、結合状態分析によって行った。

### 4. 研究成果

液体中へイオンビーム照射により放射線還元を起こし、金属微粒子を生成することができた。

#### (1)単体金属微粒子の生成

本研究で生成した単体金属粒子は Pt, Au, Ag, Cu, Ni である。応用上興味深い三種について以下に述べる。

生成した Pt 微粒子を図 1 に示す。生成した微粒子は凝集して粒塊となっているが、一次粒子のサイズは直径 3 ~ 5 nm 前後で一定であることが TEM により確認された。凝集の程度については担持手法により異なっており、カーボンブラック上に回収した微粒子は直径 50 nm 程度、カーボンクロス上に回収した微粒子は直径 100 nm 程度の粒状になっており、Si 基板上の粒子と比べ凝集は少なかった。微粒子近傍に微粒子が生成すると凝集が起こりやすいことから、カーボンブラック上の

粒子は攪拌により、カーボンクロス上の粒子は沈降により照射範囲から離れたことが粒塊サイズ縮小に繋がったと考えられる。したがって、攪拌や照射時間によって粒塊サイズは制御できると考えられる。またポリビニルアルコールなどの表面保護剤を用いることで微粒子を保護・安定分散させ、凝集を解除した報告は多数あることから、凝集をさらに抑えることも可能と考えられる。

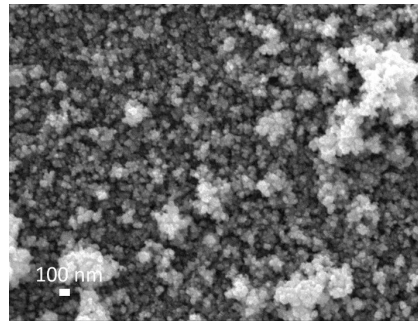


図 1 Pt 微粒子の SEM 像

Cu 微粒子(図 2)の一部試料では微粒子中に O が存在することが SEM-EDX により確認されており、Cu は酸化した状態で存在する。この酸化は、放射線還元により生成した Cu 微粒子が、溶液中の OH ラジカルにより酸化されることで生じたと考えられる。ただし、前駆体溶液中のアルコールの量を増やすことで、微粒子中の酸素の割合が減っており、アルコールによって酸化を抑制することができた。Cu 微粒子については、電子部品部材としての利用が期待されているが、生成時に酸化しやすいことが問題とされており、酸化を抑えた微粒子生成ができたことは有用である。

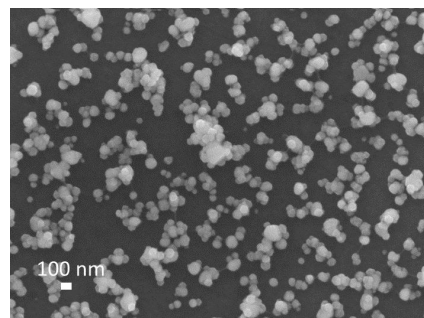


図 2 Cu 微粒子の SEM 像

Ag 微粒子(図 3)の場合は粒子サイズのばらつきが大きく、球状でない粒子も多く、他の粒子と比べて結晶成長が進んでいる様子が確認された。Ag については、前駆体溶液に Ag イオンだけでなく Cu イオンを加えて照射を行ったところ、三角形や六角形などの扁平 Ag 単体微粒子が生成した。同様の粒子を生成した報告として、Ag 微粒子生成時にエチレンジアミン四酢酸(EDTA)が{111}面の特異的な成長を促し扁平 Ag 微粒子が生成した報告があり、同様の役割を Cu イオンが果たした可

能性がある。扁平 Ag 微粒子については、特異な光学活性を持つことが確認されている。本研究では特別な処理を施すことなく扁平粒子を生成できていることから、生成条件を調整していくことで、他の扁平粒子生成手法と比べて容易に扁平粒子を生成できる可能性がある。

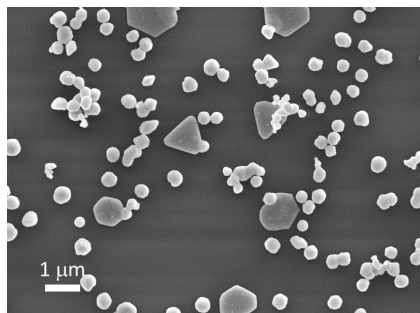


図 3 Ag 微粒子の SEM 像

#### (2) 複合金属微粒子の生成

前駆体溶液に Pt と Cu のイオンを混ぜてイオンビーム照射を行うことで Pt-Cu 複合微粒子が生成された。Pt-Cu 複合微粒子も直径 5 nm 程度の粒子が凝集していた。XPS により Pt4f スペクトルを測定したところ、バルクの Pt と比べてピークが高エネルギー側にシフトしていたことから、Pt と Cu はそれぞれ単体として存在するのではなく、Pt が Cu と化学結合を有していると考えられる。微粒子中の組成は前駆体溶液の組成により異なっており、前駆体中の Pt イオンの割合が増えるにつれ微粒子中の Pt の割合が、前駆体中の Cu イオンの割合が増えるにつれて微粒子中の Cu が増加した。ただし、Cu の割合が増えると同時に O の割合も増加した。これは、Cu 単体微粒子の場合と同様に、生成した Cu が溶液中の OH ラジカルにより酸化されたためと考えられる。また同様に、前駆体溶液中のアルコールの量を増やすことで、Pt-Cu 複合微粒子の酸化も抑制することができた。以上より、イオンビーム放射線還元により Pt-Cu 複合微粒子を生成することができ、かつその組成は前駆体の組成によって広く制御できることが判明した。

#### 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 11 件)

1. Yota Matsubayashi, Tomohiro Kobayashi, and Takayuki Terai, Metallic particle formation by ion beam irradiation in liquid, 第 24 回日本 MRS 年次大会, 2015.12.9, 横浜開港記念会館 (神奈川県横浜市)
2. Tomohiro Kobayashi, Ion Irradiation System in Wet Environment by using Glass Capillary and Tandem Accelerator, The 19th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (SMMIB-19),

2015.11.24, Chiang Mai (Thailand)

3. Yota Matsubayashi, Tomohiro Kobayashi, and Takayuki Terai, Metallic particle formation by ion beam irradiation in liquid, The 19th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (SMMIB-19), 2015.11.24, Chiang Mai (Thailand)

4. 松林洋太, 小林知洋, 寺井隆幸 液体中イオンビーム照射による金属微粒子の生成, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015.9.14, 名古屋国際会議場 (愛知・名古屋市)

5. 松林洋太, 小林知洋, 寺井隆幸, 鈴木晶大, 液体中イオンビーム照射による材料表面への白金微粒子担持, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015.3.11, 東海大学 (神奈川県・平塚市)

6. Tomohiro Kobayashi, Tetsuya Yamaki, Teruyuki Hakoda, Shun-ya Yamamoto and Yasunori Yamazaki, Proton Irradiation in Liquid with Glass Capillaries and Metallic Particle Formation by Radiation Reduction, 第 15 回イオンビームによる表面・界面解析特別研究会, 2014.12.5, 筑波大学 (茨城・つくば市)

7. Tomohiro Kobayashi, Tetsuya Yamaki, Teruyuki Hakoda and Yasunori Yamazaki Catalytic Nanoparticle Formation by Ion Irradiation at Solid-Liquid Interface, 19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM2014), 2014. 9.15, Leuven (Belgium)

8. Tomohiro Kobayashi, Tetsuya Yamaki, Teruyuki Hakoda and Yasunori Yamazaki Catalyst Particles Formation by Ion Beam Irradiation at Solid-Liquid Interface, The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 2014.8.24, 福岡大学 (福岡・福岡市)

9. Tomohiro Kobayashi, Platinum nanoparticles formation by proton irradiation in liquid, 20th International Workshop on Inelastic Ion-Surface Collisions (IISC20), 2014.2.20, Warrina cove (Australia)

10. Tomohiro Kobayashi, Platinum nanoparticles formation by MeV ion irradiation in liquid, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 2013.12.9, 横浜開港記念会館 (神奈川県横浜市)

11. Tomohiro Kobayashi, Platinum nanoparticles deposition by proton irradiation in liquid, Surface modification on materials by ion beam 2013 (SMMIB2013), 2013.9.18, Kusadasi (Turkey)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：微小白金担持セリアナノワイヤ電極とその製造方法

発明者：小林知洋、森利之、チャウハン・シ  
プラ、鈴木彰、山本春也、箱田照幸、八巻徹也

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2016- 4627

出願年月日：平成 28 年 1 月 13 日

国内外の別： 国内

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

小林知洋 (KOBAYASHI, Tomohiro)

理化学研究所・光量子工学研究領域・専任  
研究員

研究者番号：40282496

### (2)連携研究者

池田時浩 (IKEDA, Tokihiro)

理化学研究所・仁科加速器研究センター・  
専任研究員

研究者番号：80301745